BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER NITRODERIVATE

DER

PARA-XYLOLMONOSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

WILHELM BERGMANN

AUS OSNABRÜCK.

BIBL.

FREIBURG I B.

BUCHDRÜCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1888.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER NITRODERIVATE

DER

PARA-XYLOLMONOSULFONSÄURE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

WILHELM BERGMANN

aus Osnabrück.

FREIBURG i B.

Buchdruckerei von Chr. Ströcker

1888.

SEINER

THEUREN MUTTER

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0048

Die ersten Angaben über eine Nitroxylolsulfonsäure rühren von Beilstein[1] her. Derselbe erhielt diese Verbindung, indem er Mononitroxylol mehrere Tage mit rauchender Schwefelsäure erwärmte. Beim Erkalten des Gemisches schied sich aus der Schwefelsäurelösung eine Mononitroxylolsulfonsäure als krystallinischer Brei aus, von deren Salzen er nur das Calciumsalz näher beschrieben hat. Da jedoch Beilstein weder ein reines Xylol, noch ein einheitliches Mononitroxylol verwandte, so kann diese erste Darstellung einer Mononitroxylolsulfonsäure nur ein historisches Interesse beanspruchen.

Später machten hauptsächlich Limpricht und van Riesen[2], Harmsen[3] und Limpricht und Gronow[4] diese Säuren zum Gegenstand ihrer Forschungen. Sie nahmen als Ausgangsmaterial

[1] Ann. Chem. Pharm. 144, pag. 272.

[2] Berl. Ber. XVIII, pag. 2191.

[3] Berl. Ber. XIII. pag. 1558.

[4] Berl. Ber. XIX, pag. 2101.

sämmtlich das Metaxylol und gelangten auf verschiedenem Wege immer nur zu einer Mononitro-m-xylolsulfonsäure, für welche die Constitution:

$$C_6H_2(\overset{1.}{CH_3})_2\overset{3.}{H}\overset{4}{S}O_3\overset{6}{N}O_2 \text{ resp.}$$

$$C_6H_2(\overset{1.}{CH_3})_2\overset{3.}{N}\overset{4}{O_2}\overset{6}{H}SO_3$$

nachgewiesen wurde. Erst in neuerer Zeit gelang es den Forschern Ad. Claus und Schmidt[1], ebenfalls vom Metaxylol ausgehend, bei Anwendung grösserer Mengen die sämmtlichen drei isomeren Mononitrosäuren, sowie zwei Dinitrosäuren zu isolieren; und zwar erhielten dieselben in weit überwiegender Mehrheit die schon von Harmsen charakterisierte Mononitrosäure von der Constitution:

$$C_6H_2(\overset{1.}{CH_3})_2\overset{3.}{H}\overset{4}{S}O_3\overset{6}{N}O_2,$$

während die beiden andern Isomeren als Nebenprodukte in ganz geringen Mengen gebildet wurden.

Ueber Nitro-Para-Xylolsulfonsäuren liegt bis jetzt nur eine kurze Bemerkung von Nölting und Geissmar[2] vor und zwar über die Mononitrosäure. Die durch Nitriren der Para-Xylolsulfonsäure als weisser, krystallinischer Brei erhaltene Mononitrosäure wurde jedoch nicht untersucht, son-

[1] Berl. Ber. XIX, 1419.

[2] Berl. Ber. XIX, pag. 144.

dern sofort in die Paraxylidinsulfonsäure übergeführt.

Da die Nitroderivate der Para-Xylolsulfonsäure daher noch unerforscht sind, übernahm ich es auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Ad. Claus Untersuchungen hierüber anzustellen.

Von den sieben theoretisch möglichen Nitroderivaten der Paraxylolmonosulfonsäure, nämlich drei Mononitrosäuren, drei Dinitrosäuren und einer Trinitrosäure, erhielt ich bei allen Versuchen, die ich unter den verschiedensten Bedingungen ausführte, durch Nitrieren der Monosulfonsäure **nur eine** Mononitrosäure, dagegen gelang es mir, **zwei** von einander verschiedene Dinitrosäuren zu isolieren; eine Trinitrosäure zu erhalten, gelang mir nicht.

Die Constitution dieser Säuren werde ich am Schlusse dieser Abhandlung erörtern.

Bemerkung. Der Kürze des Ausdrucks halber bezeichne ich die Nitro-Para-Xylolmonosulfonsäuren kurz mit Nitrosäuren.

Die Para-Xylolmonosulfonsäure erhielt ich aus dem Paraxylol in nahezu quantitativer Ausbeute durch starkes Schütteln des letzteren mit dem gleichen Volumen stark rauchender Schwefelsäure. Nach gehöriger Abkühlung wurde das Gemisch tropfenweise unter fortwährendem Schütteln mit Wasser versetzt, bis eine schwache Trübung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich die Para-Xylolmonosulfonsäure in grossen Krystallen, die bei gut getroffener Concentration der Lösung bis zu 4 ccm lang waren, ausgeschieden. Ein grosser Theil der Säure wurde auf diese Weise sofort krystallisiert erhalten, der Rest über das Bleisalz resp. Barytsalz gereinigt.

Darstellung der (6)Nitro-Paraxylolsulfonsäure:

$$C_6H_2(\overset{1.}{C}H_3)_2\overset{4.}{H}\overset{2.}{S}O_3\overset{6}{N}O_2+H_2O.$$

Nachdem mir ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 glatt von statten geht, unternahm ich drei Parallelversuche.

Je 50 Gramm der Para-Xylolmonosulfonsäure wurden in die doppelte Menge rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 unter drei verschiedenen Versuchsbedingungen, — einmal unter Abkühlung, so dass sich das Reaktionsgemisch nicht erwärmen konnte, dann bei gewöhnlicher Temperatur und das dritte Mal auf dem Dampfbade, — nach und nach unter starkem Schütteln eingetragen.

Bei gewöhnlicher Temperatur löste sich die Para-Xylolsulfonsäure schnell unter Entwickelung brauner Dämpfe und Erwärmen des Gemisches auf 50—60° C.

Bei dem Versuche, in der Kälte ausgeführt, löste sich die Sulfonsäure nur langsam, und war das Reaktionsgemisch erst nach längerem Schütteln klar.

Nach gehöriger Abkühlung wurde jede der drei klaren Lösungen in viel Wasser langsam eingegossen und zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure wiederholt auf dem Wasserbade eingedampft. Die so erhaltenen Nitrosäuren erstarrten in der Kälte zu einem weissen, krystallinischen Brei.

Zur Erkennung und Trennung etwa neben einander entstandener von einander verschiedener Säuren stellte ich die Barytsalze dar. Beim Eindampfen resultierte bei allen drei Versuchen ein einheitliches in glänzenden Blättchen krystallisierendes Salz mit dem gleichen Wassergehalt von 2 Molekül.

Die freien Säuren, welche durch Zersetzen der Barytsalze mit Schwefelsäure, Ueberführen der Filtrate in die Bleisalze, Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Filtrate, aus Wasser in feinen Blättchen krystallisiert erhalten wurden, zeigten ebenfalls bei allen drei Versuchen den gleichen Schmelzpunkt 84° C. (uncorr.)

Es entsteht also nach diesen Versuchen auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen immer nur eine und dieselbe Mononitrosäure. Aus den am Schlusse dieser Arbeit angeführten Gründen kommt dieser Säure die Constitution:

$$C_6H_2(\overset{1.}{CH_3})_2\overset{4.}{H}\overset{2}{SO_3}\overset{6}{NO_2}$$

zu.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwerer in Aether und Schwefelsäure, krystallisiert, wie gesagt, in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 84° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Wasserbestimmung, sowie Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung ergaben folgende Resultate:

0,2208 gr. Substanz verloren bis zum Schmelzpunkt erhitzt an Gewicht

0,0156 gr. = 7,1 %

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
7,1 %	7,1 %.

I. 0,2877 gr. Substanz lieferten
0,1095 gr. Wasser
0,4426 gr. Kohlensäure.

II. 0,2375 gr. Substanz mit chromsaurem Kali gemischt lieferten, im Sauerstoffstrom mit vorgelegter reducierter Kupferspirale, verbrannt 11,8 cbm N bei 741 Barometerstand und 11°C. Temperatur.

	Berechnet:	Gefunden:
C	41,56 %	41,94 %
H	3,89 %	4,24 %
N	6,06 %	5,96 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2(CH_3)_2{}^{6}NO_2{}^{2}SO_3K + H_2O.$$

Es wird erhalten durch Neutralisieren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit Kaliumcarbonat und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Es bildet schön glänzende Blättchen und ist in Wasser leicht löslich.

0,1825 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 120° C. getrocknet, verloren an Gewicht

0,0110 gr.

Gefunden:	Berechnet für 1 Mol. H_2O:
6,3 %	6,6 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Natrium:

$$C_6H_2(CH_3)_2{}^{6}NO_2{}^{2}SO_3Na + 2^1/_2H_2O.$$

Die Darstellung geschieht analog der des Kaliumsalzes durch Neutralisieren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit Natriumcarbonat und Einengen des Filtrats. Sie krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,2051 gr. Substanz verloren bei 120° C. getrocknet an Gewicht
0,0305 gr. = 14,8 %.

Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
14,7 %	14,8 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Calcium:

$$[C_6H_2(CH_3)_2{}^{6}NO_2{}^{2}SO_3]_2Ca+3H_2O.$$

Durch Saturieren der freien Säure mit Calciumcarbonat erhalten, scheidet es sich aus dem stark eingeengten Filtrat in Form von kleinen weissen Blättchen aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus mit 3 Mol. H_2O.

0,2834 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 130° C. getrocknet, verloren an Gewicht
0,0288 gr. = 10,2 %.

Berechnet für 3 Mol. H_2O:	Gefunden:
10,8 %	10,2 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Ammonium:

$$C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_3NH_4+H_2O$$

wurde in analoger Weise wie das Kaliumsalz gewonnen. Es ist in Wasser schwerer löslich als das Kalium- und Natriumsalz und krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, in kleinen voluminösen Nadeln; mit Platinchlorid bildet es kein in Wasser unlösliches Doppelsalz.

0,3372 gr. Substanz verloren bei 120° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, an Gewicht
0,0241 gr. = 7,14 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
6,9 %	7,14 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Blei:

$$[C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_3]_2Pb+2^1/_2H_2O.$$

Wurde durch Neutralisieren der freien Säure mit Bleicarbonat und Eindampfen des Filtrats bis zur Bildung einer Krystallhaut gewonnen. Nach dem Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden kleinen Blättchen aus. Es ist weniger schwer wie das Barytsalz in kaltem Wasser löslich.

0,4752 gr. Substanz verloren, bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, an Gewicht =
0,0287 gr. = 6,4 %.

Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
6,7 %	6,4 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Kupfer:

$[C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_3]_2Cu + 3^1/_2H_2O.$

Dasselbe wurde erhalten durch Wechselzersetzung aus einer Lösung des Baryumsalzes mit einer berechneten Menge Kupfersulfatlösung und Einengen des Filtrats bis zur Bildung einer Krystallhaut. Beim Erkalten scheiden sich blassgrüne, glänzende Blättchen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0,1410 gr. Substanz verloren bei 130° C. getrocknet an Gewicht
0,0146 gr. = 11,55 %.

Berechnet für $3^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
12 %	11,55 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Silber:

$$C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_3Ag+H_2O.$$

Es wurde dargesellt durch Neutralisieren der freien Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Silber und Einengen des Filtrats. Es empfiehlt sich von vornherein eine möglichst concentrierte Lösung zu nehmen, da das Salz sich beim Erwärmen leicht zersetzt. Ich gewann es durch langsames Verdunsten der vor Licht geschützten Lösung an einem warmen Orte.

Es bildet feine weisse Nädelchen und ist in Wasser leicht löslich.

0,2362 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 120° C. getrocknet, verloren an Gewicht

0,0118 gr. = 5,0 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
5,3 %	5,0 %.

Mononitro-p-xylolsulfonsaures Baryum:

$$[C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_3]_2Ba+2H_2O.$$

Durch Neutralisieren der freien Säure mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats bis zur Bildung einer Krystallhaut erhalten, scheidet

es sich beim Erkalten als voluminöser Niederschlag in Form von kleinen glänzenden Blättchen aus. Das Salz ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem löslich.

0,4213 gr. Substanz bei 130° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren
0,0237 gr. = 5,6 %.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
5,96 %	5,6 %.

Eine Barytbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,5687 gr. Substanz hinterliessen
0,2245 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,132 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
22,95 %	23,2 %.

Mononitro-p-xylolsulfonchlorid:

$$C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_2Cl.$$

Gleiche Moleküle des trockenen Natronsalzes und Phosphorpentachlorid wurden in einer Schale zusammengerieben, es erwärmte sich hierbei das

Gemisch unter langsamer Verflüssigung. Nach dem Eintragen in ein Destillierkölbchen wurde das gebildete Phosphoroxychlorid bei ca. 140° C. abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit Chloroform aufgenommen. Zur Entfernung anorganischer Bestandtheile wurde die Chloroformlösung in einem Scheidetrichter mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Durch Verdunstenlassen der Chloroformlösung erhält man das Chlorid als gelb gefärbte fein krystallinische Masse. Durch Trocknen derselben auf Thonteller, wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether und Trocknen auf Thonteller gelingt es die färbenden Beimengungen zu beseitigen und man erhält das Chlorid als fein krystallinische, weisse Masse, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol.

Es hat den Schmelzpunkt 96° C. (uncorr.).

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes:

0,3208 gr. Substanz lieferten
0,1798 gr. AgCl =
0,0445 gr. Cl.

Berechnet für $C_8H_8O_4N.S.Cl$:	Gefunden:
14,06 %	13,87 %.

Mononitro-p-xylolsulfamid:

$$C_6H_2(CH_3)_2{}^{6}NO_2{}^{2}SO_2NH_2.$$

Die Bildung desselben erfolgt, indem man in die ätherische Lösung des Chlorids Ammoniakgas leitet, den Chlorammonium-Niederschlag abfiltriert, die ätherische Lösung mit etwas Wasser ausgeschüttelt und die vom Wasser abgetrennte Lösung verdunsten lässt. Es bildet zunächst eine braungefärbte Krystallmasse, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether, Chloroform oder Benzol und Trocknen auf Thontellern ziemlich farblos erhalten werden kann.

Es zeigt den Schmelzpunkt 121 ° C. (uncorr.) und ist in Wasser schwer löslich.

Eine Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducierter Kupferspirale ausgeführt, hatte folgendes Resultat:

0,2598 gr. Substanz lieferten bei 15 ° C. und einem Barometerstande von 748 mm 25,04 cbcm N = 0,03040 gr. N.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_2.S.$:	Gefunden:
12,17 %	11,72 %.

Darstellung der (6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsäure:

$$C_6H\overset{1.4.}{(CH_3)_2}\overset{6}{NO_2}\overset{3}{NO_2}\overset{2}{SO_3}H+2H_2O.$$

Da die einfache Nitrierung der Para-Xylolsulfonsäure mit concentrierter Salpetersäure vollständig erreicht war, benutzte ich, um event. zu einer Dinitrosäure zu gelangen, ein verschärftes Nitrierungsgemisch, die Salpeterschwefelsäure.

40 Gramm der Para-Xylolsulfonsäure wurden langsam und unter fortwährendem Schütteln in ein Gemisch von 80 ccm stark rauchender Schwefelsäure eingetragen. Die Selbsterwärmung war hierbei so gross, dass die Salpetersäure unter heftiger Entwickelung brauner Dämpfe ins Sieden gerieth. Nach vollständigem Erkalten wurde die klare Lösung mit viel Wasser gemischt und zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mehrmals mit Wasser eingedampft, bis ein Tropfen auf Porzellan gebracht durch concentrierte Brucinlösung nicht mehr gefärbt wurde. Nach dem Erkalten

scheidet sich die Dinitrosäure in schönen, glänzenden Blättchen aus der Schwefelsäurelösung aus und kann durch Absaugen über Glaswolle, Trocknen auf Thontellern und Umkrystallisieren aus Wasser, besser noch aus Aether, Alkohol oder verdünnter Schwefelsäure leicht rein erhalten werden.

Sie bildet aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert schön ausgebildete Säulen vom Schmelzpunkt 141° C. (uncorr.) in krystallwasserhaltigem Zustande. In concentrierter Schwefelsäure ist sie schwer, in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus mit 2 Mol. Wasser.

Zur Trennung etwa entstandener Isomeren wurde die erhaltene Säure in das Baryumsalz übergeführt, ich erhielt jedoch nur ein einheitliches mit 3 Mol. Wasser krystallisierendes Salz.

Die Säure, wie die Salze krystallisieren besser, wie die Mononitrosäure und deren Salze.

Krystallwasserbestimmung der Säure, sowie Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung ergaben folgende Werthe:

0,3689 gr. der Säure behufs Wasserbestimmung auf 115° C. erhitzt, verloren an Gewicht

0,0435 gr. = 13,3 %.

Berechnet für	Gefunden:
2 Mol. H_2O:	
13,1 %	13,3 %.

I. 0,1669 gr. der entwässerten Substanz, im offenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter reducierter Kupferspirale verbrannt, lieferten
0,0541 gr. Wasser
0,2145 gr. Kohlensäure, entsprechend
0,0060 gr. H und
0,0585 gr. C.

II. 0,2197 gr. der entwässerten Substanz gaben bei einem Barometerstand von 740 mm und 13° C. 19,2 ccm N.

Berechnet für $C_8H_8O_7N_2S$:		Gefunden:
C	34,79 %	35,05 %
H	2,89 %	3,59 %
N	10,15 %	10,51 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Kalium:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}K+H_2O.$$

Dargestellt durch Neutralisieren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit Kaliumcarbonat, bildet es beim Eindampfen feine glänzende Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,1327 gr. Substanz verloren bei 120° C. getrocknet an Gewicht
0,0069 gr. = 5,2 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
5,7 %	5,2 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Natrium:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NO_3})_2\overset{2}{SO_2}Na+H_2O.$$

Analog dem Kaliumsalz entsteht es durch Neutralisieren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit Natriumcarbonat und scheidet sich beim langsamen Eindampfen der Lösung in Form von kleinen, weissen Nädelchen aus.

In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

0,1618 gr. Substanz verloren bei 120° C. getrocknet an Gewicht
0,0090 gr. = 5,6 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
6 %	5,6 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Ammonium:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}NH_4 + {}^1/_2H_2O.$$

Es wird in bekannter Weise durch Neutralisieren der in heissem Wasser gelösten freien Säure mit Ammoniumcarbonat erhalten. Nach dem Einengen bis zur Bildung einer Krystallhaut scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Salz in sternförmig gruppierten Krystallen aus, die ziemlich voluminös sind. Es ist characteristisch für diese Ammoniumverbindung, dass sie in Wasser nicht so leicht löslich sind. Mit Platinchlorid bildet es kein in Wasser unlösliches Doppelsalz.

0,3308 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 130° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren
0,0114 gr. = 3,5 %.

Berechnet für $^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
3,1 %	3,5 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Baryum:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{N}O_2)\overset{2}{S}O_3]_2Ba+3H_2O.$$

Durch Neutralisieren der freien Säure mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats erhalten, stellt es kleine perlmutterglänzende Blättchen dar, die ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem löslich sind.

Wasserbestimmung, sowie Baryumbestimmung ergaben folgende Resultate:

0,3228 gr. Substanz verloren bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet
0,0225 gr. = 7,40 %.

Berechnet für 3 Mol. H_2O:	Gefunden:
7,8 %	7,40 %.

0,3003 gr. des wasserfreien Salzes hinterliessen
0,1015 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0596 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
19,94 %	19,86 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Calcium:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}]_2Ca+4^1/_2H_2O.$$

Man erhält es analog dem Baryumsalz durch Neutralisieren der freien Säure mit Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrats bis zur Bildung einer Krystallhaut. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in Form von feinen, glänzenden Nädelchen mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwassergehalt aus. Es ist in Wasser leicht löslich und sehr hygroscopisch.

0,2368 gr. Substanz verloren bei 130° C. getrocknet an Gewicht
0,0284 gr. = 13,6 %.

Berechnet für $4^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
13,7 %	13,6 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Kupfer:

$$[C_6H(CH_3)_2\overset{6.3.}{(}NO_2\overset{2}{)}SO_3]_2Cu + 4H_2O.$$

Die Darstellung geschah durch Wechselzersetzung einer Lösung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Kupfersulfatlösung und Eindampfen des Filtrats bis zur Bildung einer Krystallhaut. Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus der Lösung in Form von schillernden, blassgrünen Blättchen aus. Das entwässerte, farblose Salz zieht an der Luft Wasser an, gewinnt sein Krystallwasser und seine gänzliche Färbung wieder.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,2168 gr. Substanz verloren bei 120° C. getrocknet an Gewicht
0,0224 gr. = 11,5 %.

Berechnet für 4 Mol. H_2O:	Gefunden:
11,6 %	11,5 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Blei:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{N}O_2)\overset{2}{S}O_3]_2Pb+2H_2O$$

wird durch Sättigen der freien Säure mit Bleicarbonat und Einengen des Filtrats erhalten. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisiert daraus beim langsamen Eindunsten in glänzenden Blättchen.

0,3208 gr. Substanz verloren beim Trocknen bis zum constanten Gewicht
0,0161 gr. = 4,42 %.

Berechnet für 2 Mol. H_2O:	Gefunden:
4,7 %	4,42 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Silber:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6,3.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}Ag+1^1/_2H_2O.$$

In derselben Weise, wie früher, durch Neutralisieren der freien Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Silber und Einengen des Filtrats dargestellt, krystallisiert es aus der concentrierten Lösung beim Erkalten in wunderschönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Wassergehalt. Das Salz ist jedoch sehr lichtempfindlich und zersetzt sich beim Eindampfen leicht, es ist daher rathsam, die Lösung von vornherein concentriert zu nehmen und an einem gegen Licht geschützten, warmen Platze abdunsten zu lassen. In Wasser ist es leicht löslich.

0,1936 gr. behufs Wasserbestimmung bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren

0,0128 gr. = 6,7 %.

Berechnet für $1^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
7 %	6,7 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfonchlorid:

$$C_6H(CH_3)_2^{6.3.}(NO_2)_2^{2}SO_2Cl$$

wurde in der Weise dargestellt, dass gleiche Moleküle des trockenen Natronsalzes und Phosphorpentachlorids in einer Schale zusammengerieben wurden. Nachdem das Gemisch in ein Fractionierkölbchen gebracht war, wurde das gebildete Phosphoroxychlorid durch Erhitzen bis auf 140° C. abdestilliert, und der Rückstand nach dem Erkalten mit Chloroform aufgenommen.

In einem Scheidetrichter wurde dann durch Schütteln mit Wasser die Chloroformlösung von anorganischen Bestandtheilen getrennt und das Chlorid durch Abdunsten des Chloroforms als braun gefärbte, krystallinische Masse erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether, Alkohol oder Benzol und Trocknen auf Thonteller kann das Chlorid fast farblos, als fein krystallinische Masse gewonnen werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 175° C. (uncorr.), ist in Alkohol, Benzol, Aether etc. leicht, in Wasser schwer löslich.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes:

0,2471 gr. Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure auf 180° C. erhitzt, lieferten
0,1180 gr. AgCl =
0,0292 gr. Cl.

Berechnet:	Gefunden:
11,90 %	11,82 %.

(6.3.)Dinitro-p-xylolsulfamid:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_2NH_2}.$$

Ich stellte es durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids dar. Das gebildete Chlorammonium wurde abfiltriert und das Filtrat in einem Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abtrennen des Wassers scheidet sich das Amid aus der ätherischen Lösung beim Abdunsten derselben als braungefärbte, krystallinische Masse aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren und Trocknen auf Thontellern gelingt es, die Masse weiss zu erhalten.

Das Amid hat den Schmelzpunkt 225° C. (uncorr.) ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser schwer.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0,2147 gr. der trockenen Substanz lieferten, mit Kupferoxyd und vorgelegter reducierter Kupferspirale im offenen Rohr verbrannt, bei 15° C. und einem Barometerstande von 748 mm 25,4 cbcm N = 0,0308 gr. N.

Berechnet für $C_8H_9O_6N_3S$:	Gefunden:
15,28 %	14,35 %.

Darstellung der (6.5.)Dinitro-p-xylolsulfonsäure:

$$C_6H(\overset{1.4.}{CH_3})_2(\overset{6.5.}{NO_2})\overset{2}{SO_3}H + 1\,^1/_2H_2O.$$

Da ich bei der verschärften Nitrierung bei gewöhnlicher Temperatur **nur eine** Dinitrosäure erhalten hatte, so lag der Gedanke nahe, um zu einer Isomeren zu gelangen, den Versuch unter denselben Concentrationsverhältnissen in der Kälte anzustellen. Die Ausführung geschah in der nämlichen Weise, wie bei der Darstellung der (6.3.)Dinitrosäure, nur mit dem Unterschiede, dass das Reactionsgemisch stets kalt gehalten wurde, so dass es sich nicht erwärmen konnte.

Wesentlich hierbei ist, dass man rauchende Schwefelsäure anwendet, da ich bei Versuchen mit der concentrierten Schwefelsäure spec. Gew. 1,84 ausschliesslich nur die (6.3.)Dinitrosäure erhielt. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser und Abdampfen bis zur Verjagung der noch vorhandenen freien Salpetersäure schied sich die Dinitro-p-xylolsulfonsäure aus der Schwefelsäurelösung als fein krystallinischer Brei aus.

Zur Reinigung und Isolierung dieser Dinitroproducte stellte ich das Barytsalz davon dar, welches in sehr verdünnter, heisser Lösung durch ein Warmwassertrichter vom kohlensauren Baryt abfiltriert wurde. Ich liess das Filtrat über Nacht stehen, am andern Morgen hatten sich am Boden des ca. 8 Liter fassenden Kolbens kleine gelblich gefärbte Kryställchen, sternförmig gruppiert, so fest abgesetzt, dass ich die überstehende Flüssigkeit ganz abdekantieren konnte, ohne dass sich die Krystalle vom Boden lösten. Ich erhielt von 50 gr. angesetzter Para-Xylolsulfonsäure ca. 9 gr. des Baryumsalzes dieser, wie sich aus einer Barytbestimmung ergab, isomeren Dinitrosäure, hatte also ca. 15 % Ausbeute. Es unterscheidet sich von dem (6.3.)dinitrosauren Baryt, abgesehen von der sehr schweren Löslichkeit in kaltem Wasser, äusserlich durch seine Krystallform. Während das Barytsalz (6.3.) kleine Blättchen bildet, krystallisiert dies in sternförmig gruppierten Nädelchen. Aus der abdekantierten Flüssigkeit resultierte beim Eindampfen das Salz der (6.3.)Dinitrosäure.

Die freie Säure, welche durch Ausfällen des in heissem Wasser gelösten Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats als fein krystallinischer Brei erhalten wird; wurde, nachdem sie auf porösen Thontellern getrocknet war, aus Aether umkrystallisiert. Die auf diese Weise rein erhaltene Säure zeigt den Schmelzpunkt 151°C. (uncorr.), sie ist leicht löslich in Wasser, Chloroform, Aether und Alkohol.

Wasserbestimmung, sowie Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung ergaben folgende Werthe:

0,2315 gr. Substanz lufttrocken verloren bei 110° C. getrocknet an Gewicht
0,0221 gr. = 10,05 %.

Berechnet für $1^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
9,78 %	10,05 %.

I. 0,2104 gr. im offenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben
0,0629 gr. Wasser
0,2697 gr. Kohlensäure, entsprechend
0,0069 gr. H und
0,0735 gr. C.

II. 0,2675 gr. entwässerte Substanz gaben bei 13° C. und 739 mm Barometerstand 21,7 cbcm N.

Berechnet für $C_8H_8O_7N_2S$:		Gefunden:
C	34,79 %	34,95 %
H	2,89 %	3,2 %
N	10,15 %	9,8 %.

(6.5.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Calcium:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.5.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}]_2Ca+3H_2O.$$

In der üblichen Weise durch Saturieren der freien Säure mit Calciumcarbonat dargestellt, bildet es kleine, weisse Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösen.

0,3280 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0288 gr. = 8,8 %.

Berechnet für 3 Mol. H_2O:	Gefunden:
8,4 %	8,8 %.

(6.5.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Baryum:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.5.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}]_2Ba + 1^1/_2H_2O.$$

Es wurde in bekannter Weise erhalten. Characteristisch für dies Salz ist seine ausserordentlich schwere Löslichkeit in kaltem Wasser, in heissem löst es sich leichter. Es bildet sternförmig gruppierte Nädelchen und krystallisiert mit $1^1/_2$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung, sowie Barytbestimmung ergaben folgende Werthe:

I. 0,3050 gr. Substanz verloren bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet
0,0118 gr. = 4,02 %.

II. 0,3196 gr. der entwässerten Substanz hinterliessen
0,1083 gr. $BaSO_4$, entsprechend
0,0637 gr. Ba.

Berechnet für $1^1/_2$ Mol. H_2O:		Gefunden:
H_2O	3,93 %	4,02 %
Ba	19,94 %	19,93 %.

(6.5.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Kupfer:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.5.}{NO_2})_2\overset{2.}{SO_3}]_2Cu + 3^1/_2H_2O.$$

Durch Wechselzersetzung des in Wasser gelösten Baryumsalzes mit der berechneten Menge Kupfersulfat und Einengen des Filtrats erhalten, bildet es blassgrüne Blättchen, leicht löslich in Wasser.

0,2832 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 130° C. getrocknet, verloren an Gewicht
0,0268 gr. = 9,4 %.

Berechnet für $3^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
9,3 %	9,4 %.

(6.5.)Dinitro-p-xylolsulfonsaures Blei:

$$[C_6H(CH_3)_2(\overset{6.5.}{NO_2})_2\overset{2}{SO_3}]_2Pb + 2^1/_2H_2O.$$

Aehnlich, wie das Barytsalz, durch Neutralisieren der freien Säure mit Bleicarbonat erhalten, krystallisiert es aus der stark eingeengten Lösung des Filtrats in weissen Blättchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0,1899 gr. Substanz verloren bei 140° C. getrocknet an Gewicht
0,0106 gr.

Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
5,95 %	5,91 %.

Darstellung der Monamido-p-xylolsulfonsäure:

$$C_6H_2(\overset{1.4.}{CH_3})_2\overset{6.}{N}H_2\overset{2.}{S}O_3H + H_2O.$$

Nach den Untersuchungen von Jacobsen und Ledderboge[1] werden die von ihnen untersuchten Nitroxylolsulfonsäuren weder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung noch durch concentriertes farbloses Schwefelammonium erheblich reduciert. Limpricht[2] dagegen gelangte durch Anwendung von salzsaurem Zinnchlorür leicht zum Ziele, und daher habe ich dieses Reductionsmittel ebenfalls zu meinen Versuchen benutzt.

Bei Anwendung von berechneten Mengen Zinnchlorür erhält man nach mehrstündiger Ein-

[1] Berl. Ber. XVI pag. 194.

[1] Berl. Ber. XVI pag. 2192.

wirkung desselben auf die Mononitrosäure bei gelinder Wärme eine klare Lösung von gebildetem Zinnchlorid und dem leicht löslichen salzsauren Salz der Amidosäure, nimmt man dagegen Zinnchlorür im Ueberschuss, so bildet sich ein Doppelsalz von Zinnchlorür und der salzsauren Amidosäure, welches in Wasser schwer löslich ist. Das Entfernen des Zinns aus der heissen Lösung dieses Doppelsalzes gelingt erst nach oftmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff und nachdem man die vom gebildeten Zinnsulfür abfiltrierte Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure wiederholt eingedampft hat. Um schliesslich die freie Amidosäure aus dem salzsauren Salz zu erhalten, muss man die Lösung mehrmals bis zur Trockne eindampfen, welche Operation grossen Substanzverlust zur Folge hat.

Aus Wasser umkrystallisiert, stellt die freie Säure feine, weisse Nadeln dar, die in Wasser schwer löslich sind, während das salzsaure Salz, überhaupt die sauren, wie die basischen Salze dieser Säure das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Sie verbrennt, auf Platinblech gebracht, ohne vorher zu schmelzen und krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

Nölting und Geissmann, welche diese Säure schon näher beschrieben, und mit deren Angaben meine Untersuchungen übereinstimmen, wiesen für dieselbe die Constitution:

$$C_6H_2\overset{1.4.}{(CH_3)_2}\overset{6}{NH_2}.\overset{2}{SO_3H}$$

nach, indem sie zunächst constatierten, dass durch Oxydation mit Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure kein Chinon entsteht, dass also für die Amidogruppe die Stellung (5) ausgeschlossen ist. Um weiter zu ermitteln, ob die Constitution 2.6 oder 2.3., wenn 2 die Stelle der Sulfongruppe und 6 resp. 3. die der Amidogruppe bezeichnet, vorliegt, stellten sie nach der Skraup'schen Vorschrift die Xylochinolinsulfonsäure dar. Nur in dem Falle, dass neben der Amidogruppe ein Hydrogen sich befindet, wie bei der Stellung 6.2., kann sich die Säure bilden. Bei der Constitution 2.3. kann entweder überhaupt keine Einwirkung stattfinden, oder es müsste unter Abspaltung der Sulfongruppe Xylochinolin entstehen. Der Versuch fiel zu Gunsten der Formel 6.2. aus.

Die Salze der p-Xylidinsulfonsäure wurden von den genannten Forschern nicht näher besprochen, daher habe ich nachstehend einige kurz characterisiert.

Wasserbestimmung, sowie Stickstoffbestimmung der reinen Amidosäure ergab folgende Werthe:

0,1912 gr. Substanz verloren bei 110° C. getrocknet an Gewicht

0,0162 gr. = 8,5 %.

Die Säure krystallisiert demnach mit 1 Mol. Wasser.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
8,95 %	8,5 %.

0,3024 gr. der entwässerten Substanz lieferten, mit Kupferspirale im offenen Rohr verbrannt, bei 14° C. Temperatur und 739 mm Barometerstand 17,1 ccm N =
0,0204 gr. N.

Berechnet für $C_8H_{11}NSO_3$:	Gefunden:
N 6,96 %	6,75 %.

(6.)Monamido-p-xylolsulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}H_2\overset{2}{S}O_3K + H_2O.$$

Durch Neutralisieren der in heissem Wasser gelösten freien Säure erhalten, krystallisiert es aus der stark eingeengten Lösung mit 1 Mol. Wasser in weissen Blättchen, leicht löslich in Wasser.

0,2441 gr. Substanz verloren bei 110° C. getrocknet an Gewicht
0,0176 gr. = 7,2 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
7,5 %	7,2 %.

(6.)Monamido-p-xylolsulfonsaures Baryum:

$$[C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}H_2\overset{2}{S}O_3]_2Ba$$

wurde dargestellt durch längeres Digerieren der in Wasser gelösten freien Säure mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats bis zur Bildung einer Krystallhaut. Beim Erkalten scheiden sich schwach bräunlich gefärbte Blättchen aus, die in Wasser leicht löslich sind.

0,3502 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 140° C. getrocknet nichts an Gewicht.

(6.)Monamido-p-xylolsulfonsaures Calcium:

$$[C_9H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}H_2.\overset{2}{S}O_3]_2Ca + H_2O.$$

In der bekannten Weise dargestellt, krystallisiert es in feinen, weissen Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwassergehalt. In Wasser ist das Salz leicht löslich.

0,2250 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 130° C. getrocknet an Gewicht
0,0095 gr. = 4,4 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
4 %	4,4 %.

(6.)Monamido-p-xylolsulfonsaures Blei:

$$[C_6H_2(CH_3)_2\overset{6}{N}H_2.\overset{2}{S}O_3]_2Pb.$$

Dem Calciumsalz analog dargestellt krystallisiert es beim Einengen der Lösung in kleinen, braun gefärbten Würfelchen, die in Wasser ebenfalls leicht löslich sind.

0,1782 gr. der lufttrockenen Substanz bei 130° C. getrocknet verloren nichts an Gewicht.

Darstellung der (6.3.)Diamido-p-xylolsulfonsäure:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NH_2})_2\overset{2}{SO_3H}+H_2O.$$

In eine salzsaure Zinnchlorürlösung wurde die berechnete Menge meiner (6.3.)Dinitrosäure, welche sich schnell darin löst, nach und nach unter Zusatz von Alkohol eingetragen. Die Mischung wurde in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösung klar blieb. Bei Gewinnung der freien Diamidosäure stiess ich auf dieselben Schwierigkeiten, wie ich sie schon bei der Darstellung der Monamidosäure näher beschrieben habe.

Die freie Säure aus Wasser umkrystallisiert, bildet feine, bräunlich gefärbte Nädelchen, in Wasser schwer löslich.

Durch die beiden Amidogruppen sind die sauren Eigenschaften der Säure sehr abgestumpft, sie röthet blaues Lackmuspapier schwach, treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen erst nach langem Digerieren aus. Die basischen, wie die sauren Salze sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Das Baryumsalz krystallisiert erst aus ganz concentrierter Lösung in winzigen, büschelförmig gruppierten, bräunlich gefärbten Krystallen aus. Auf Platinblech verbrennt die Säure, ohne vorher zu schmelzen.

Wasserbestimmung, sowie Stickstoffanalyse der Säure ergaben folgendes Resultat:

0,1624 gr. der lufttrockenen Substanz bei 120° C. getrocknet, verloren
0,0130 gr. = 8,7 %.

Berechnet für	Gefunden:
1 Mol. H_2O:	
8,4 %	8,7 %.

0,1913 gr. der entwässerten Substanz, im offenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, lieferten bei 14° C. und 739 mm Barometerstand 20,4 ccm N =
0,0245 gr. N.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2SO_3$:	Gefunden:
12,96 %	12,81 %.

(6.3.)Diamido-p-xylolsulfonsaures Baryum:

$$[C_6H(CH_3)_2(^{6.3.}NH_2SO_3]_2^{2}Ba + H_2O.$$

Ich stellte dieses Salz dar, indem ich die in Wasser gelöste freie Säure mit Barythydrat im Ueberschuss versetzte, dann in die kalte Lösung bis zur Sättigung Kohlensäure leitete, hierauf bis zur Siedhitze erwärmte, um das teilweise gebildete saure Salz in das neutrale Baryumcarbonat umzuwandeln, und endlich letzteres abfiltrierte. Das Salz krystallisiert aus der beinahe bis zur Trockne eingeengten Lösung in ganz kleinen, zu Büscheln gruppierten, etwas braun gefärbten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0,1771 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 140° C. getrocknet, verloren an Gewicht
0,0058 gr. = 3,3 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
3,1 %	3,3 %.

Constitution der Mononitro- und Dinitro-p-Xylylsulfonsäuren.

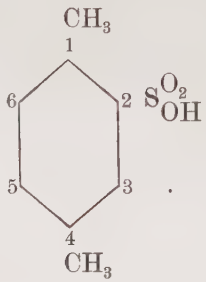
Ersetzt man in der Para-Xylolmonosulfonsäure, von der nach der Theorie nur eine denkbar ist, ein Hydrogen durch die Nitrogruppe, so sind apriori drei Isomeriefälle möglich. Erfahrungsgemäss weiss man, dass die aciden Gruppen

(NO_2, HSO_3, COOH)

einen neu hinzutretenden Substituenten wesentlich in Meta-Stellung, erst in zweiter Linie in Ortho- und Para-Stellung orientieren, die Halogene, sowie indifferente und alkalische Gruppen hingegen vorzugsweise Para- und Orthoderivate liefern.

In der Para-Xylolmonosulfonsäure dirigieren demgemäss die beiden Methylgruppen, da ihre Parastellung bereits besetzt ist, die hinzutretende Nitrogruppe in Orthostellung zu sich, die Sulfongruppe dagegen dirigiert dieselbe in ihre Metastellung.

Von den drei möglichen, verschiedenen Stellungen, die die neu eintretende Nitrogruppe einnehmen kann, wird es also zwei geben, welche der Sulfongruppe gegenüber sich direct in Opposition befinden, und welche Derivate daher voraussichtlich nur in geringer Ausbeute und bei Anwendung grösserer Mengen als Nebenproduct erhalten werden, dagegen entspricht die Stellung der Nitrogruppe (6), wenn wie im beistehenden Schema veranschaulicht ist, die Sulfongruppe mit 2 bezeichnet wird, den Orientierungsregeln:



Von Nölting und Geissmann ist die Constitution der entsprechenden Amidosäure, welche mit der von mir dargestellten identisch ist, in diesem Sinne nachgewiesen worden, und ist damit der Stellungsnachweis für meine

Mononitro-p-xylolsulfonsäure:

$$C_6H_2(CH_3)_2{}^{6}NO_2{}^{2}SO_3H$$

ebenfalls geliefert.

Während wir bei Einführung eines zweiten Substituenten noch ganz bestimmten Gesetzmässigkeiten begegnen, finden dieselben bei Eintritt mehrerer und von einander verschiedener Gruppen in den Benzolkern, wie es scheint, nicht mehr statt, wenigstens hat man eine Orientierungsreihe für die verschiedenen Substituenten bisher nicht aufstellen können.

Im Allgemeinen überwiegt wohl der dirigierende Einfluss der Nitrogruppe dem der Sulfongruppe, und daher bezeichne ich vorläufig die als Hauptproduct erhaltene Dinitrosäure mit:

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.3.}{NO_2})_2\overset{2.}{SO_3}H$$

und diejenige, welche als Nebenprodukt erhalten wird, mit

$$C_6H(CH_3)_2(\overset{6.5.}{NO_3})_2\overset{2}{SO_3}H.$$

Mehrere Versuche, die ich behufs des Stellungsnachweises ausführte, um von den Dinitro-p-xylolsulfonsäuren vermittelst Destillieren mit überhitztem Wasserdampf auf die von Lellmann und Nölting untersuchten Dinitro-p-Xylole zu gelangen, hatten leider negative Resultate.

Bei den Destillationen, die ich unter Hinzufügen von concentrierter Schwefelsäure zu der in wenig Wasser gelösten (6.3)Dinitrosäure vornahm, destillierte bei ca. 140 ° C. ein rothgefärbter Körper, ähnlich den Azokörpern über, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether vom Schmelzpunkt 195 ° C. (uncorr.).

Merkwürdigerweise erhielt ich denselben Körper bei der in der gleichen Weise ausgeführten Destillation der Diamido-p-xylolsulfonsäure, wie bei der Dinitrosäure, so auch hier in sehr geringer Ausbeute von ca. 5 %.

Bei den Versuchen, die ich ohne Zusatz von Schwefelsäure aber durch Hinzufügen von Kalk unternahm, destillierte überhaupt keine organische Substanz über.

Da die eine der beiden Dinitrosäuren, welche die zweite (NO_2)-Gruppe in Parastellung zur Sulfongruppe hat, durch Oxydation ein Nitrochinon geben müsste, stellte ich mit beiden Säuren auch nach dieser Richtung einige Versuche an.

In Reagensgläschen wurden jedesmal kleine Mengen der Dinitrosäuren mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure erwärmt. In allen Fällen trat bei der Reduction der Chromsäure unter Kohlensäureentwickelung Zersetzung ein: Jedoch konnte man deutlich wahrnehmen, dass dieselbe bei der mit (6.5.) bezeichneten Dinitrosäure bedeutend leichter und energischer von statten gieng, als bei der mit (6.3.) bezeichneten Säure.

Wegen Mangel an Material konnte ich umfassendere Arbeiten behufs Stellungsnachweises nicht mehr vornehmen und muss ich daher die Constitution der beschriebenen Dinitrosäuren noch vorläufig unentschieden lassen.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Versuchen in liebenswüsdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1888.

DER VERFASSER.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STROECKER
1888.